

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number :

2002-145962

(43)Date of publication of application: 22.05.2002

(51)Int.CI.

C08F222/40 C08F232/00 CO8K 5/00 CO8L 45/00 G03F 7/039 H01L 21/027

(21)Application number: 2000-349459

(71)Applicant: SHIN ETSU CHEM CO LTD

MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

CENTRAL GLASS CO LTD

(22)Date of filing:

16.11.2000

(72)Inventor: HATAKEYAMA JUN

WATANABE ATSUSHI

HARADA YUJI **KAWAI YOSHIO** SASAKO MASARU **ENDO MASATAKA** KISHIMURA SHINJI **OTANI MITSUTAKA MIYAZAWA SATORU TSUTSUMI KENTARO** MAEDA KAZUHIKO

(54) POLYMER, RESIST MATERIAL AND METHOD FOR FORMING PATTERN

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a resist material used for a method for forming a pattern, inducing high energy line and excellent in sensitivity, resolution and plasma etching resistance at ≤180 nm, especially ≤160 nm of wavelength.

SOLUTION: This polymer is characterized by including recurring units represented by the general formula (1) (wherein, R1 is single bond or an alkylene group; R2 and R3 are each H atom, F atom, an alkyl group or fluorinated alkyl group; both or either of R2 and R3 contain one or more F atoms; R4 is an acid labile group; R5 is H atom or an alkyl group and may contain a hetero atom such as O, N or S; and X is a methylene group, ethylene group, O atom or S atom).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

06.01.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

THIS PAGE BLANK (USPYO,

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

THIS PAGE BLANK (USFIG.

-2-

にはほど遠く、カルボニル、校業校案間の2 重結合を低

20

(11)特許出國公開番号 公裁(4) 罪 华 噩 (<u>2</u>) (19) 日本国格群庁 (JP)

特開2002-145962

(P2002-145962A)

(43)公開日 平成14年5月22日(2002.5.22)

デーゼコート*(物体)	2H025	4 1 0 0 2	4 J 1 0 0			最終買に収く			6番1号			穀			(申2)		2)	
					601	全 27 頁)		九会社	大手町二丁目		九会社	产門其1006都		k 式会社	P.种字做525		猫司 (外2名)	
						未請求 闘求項の数7 OL (全 27 頁)	09020	用 超化学工業株式会社	東京都千代田区大手町二丁目6番1号	000005821	松下電器產業株式会社	大阪府門真市大字門真1006番地	00000000	セントラル硝子株式会社	山口県宇部市大学沖宇部5253番地	100079304	弁理士 小島	
	C 0 8 F 222/40	232/00	K 5/00	L 45/00	F 7/039	諸状項の数	(11) 出題人 000002060	超輕	五		松下	大阪		な は			非理	
P. I	C 0 8		C 0 8 K	C08L	G 0 3 F		(1) H			(11) 出國人			(71) 山西人			(74)代理人		
数空間本	•				601	松原茶糖	棒成2000-349459(P2000-349459)		平成12年11月16日(2000.11.18)					-				
	222/40	232/00	2/00	45/00	7/039				はま									
(51) Int.Cl.	C 0 8 F 222/40	.,	C 0 8 K	C 0 8 L	G 0 3 F		(21) 出版番号		(22) 批関日									

(54)【発明の名称】 高分子化合物、レジスト材料及びパターン形成方法

最終頁に被く

*位を含むことを特徴とする高分子化合物 (宋1] 【解決手段】 下記一般式 (1) で示される繰り返し単 (57) [聚約]

Ξ

水繋原子、又はアルキル基であり、酸霧、窒禁、確黄な 異原子、フッ素原子、アルキル基、又はフッ器化された アルキル基、R²、R²の両方又はどちらか一方に1個以 上のフッ紫原子を含む。R4は敵不安定基である。R6は (式中、R'は単結合又はアルキレン茲、R'、R'は水 どのヘテロ原子を含んでいてもよい。Xはメチレン基、

【効果】 本発明のパターン形成方法に用いられるレジ 下、特には160nm以下の改長における脳度、解像性 スト材料は、萬エネルギー様に既応し、180mm以 エチレン基、酸素原子又は硫黄原子である。) 及びプラズマエッチング耐性に優れている。

*位を含むことを特徴とする高分子化合物。 (年1) 【請求項1】 下記一般式(1)で示される繰り返し単 [特許請求の範囲]

Ξ

怜阳2002-145962

ල

監、R³、R³は木繋原子、フッ森原子、炭紫数1~4の ル基であり、R1、R1の両方又はどちらか一方に1個以 アルキル基、又は炭素数1~4のフッ礬化されたアルキ は水薬原子、又は炭素数1~10の直鎖状、分岐状もし くは頃状のアルキル茲であり、酸紫、窒紫、破黄などの ヘテロ原子を含んでいてもよい。Xはメチレン基、ユチ 【請求項2】 請求項1記載の高分子化合物を含むこと a/(a+b+c) <0. 6, 0≤b/(a+b+c) 上のフッ葉原子を含む。R*は酸不安定基であり、0< 5. deetto Xttl, fegttl Xtt2 vb5. R6 <0.4, 0.2≦c/(a+b+c)≦0.7℃あ (式中、R'は単結合又は炭素数1~4のアルキレン レン基、酸素原子又は硫黄原子である。)

(A) 翻求項1配数の高分子化合物、 を特徴とするレジスト材料。 [精水項3]

(B) 有機溶剤、(C) 散発生剤を含有することを特徴 「請求項4】 更に、塩基性化合物を含有する請求項3 とする化学増幅ポジ型レジスト材料。

印載のフジスト材料。

[請求項5] 更に、溶解阻止剤を含有する請求項3又 【請求項6】 更に、溶解向上剤を含有する請求項3、 4 又は5記載のレジスト材料 は4配板のレジスト材料。

吹いで加熱処理後、フォトマスクを介して被長100n 必要に応じて加熱処理した後、現像液を用いて現像する 【請求項7】 (1) 請求項2乃至6のいずれか1項に m以上180nm以下又は1nm以上30nm以下の萬 記載のレジスト材料を基板上に塗布する工程と、(2) エネルギー線もしくは電子線では光する工程と、 (3) 工程とを含むことを特徴とするパターン形成方法。

ポリマーとして有用な高分子化合物並びにこの高分子化 合物を含むレジスト材料及びこれを用いたパターン形成 [路明の風する技術分野] 本発明は、微細加工技術に適 したレジスト材料、特に化学地橋レジスト材料のペース

[発明の詳細な説明]

(従来の技術及び発明が解決しようとする限題) LS1 方法に関する。 [0002]

の高塩積化と高辺度化に伴い、ペターンパートの勧都化 は、牧影レンズの高NA化、レジストの性能向上、短数 長化が挙げられる。特に i 線 (365nm) からKrF ている。レジストの高解像度化、高磁度化に対して、酸 般) は、優れた特徴を有するもので、遺集外線リングラ を触媒とした化学増幅ポジ型アジスト材料(特公平2ー (248nm) への短波長化は大きな変革をしたらし、 27660号、特開昭63-27829号公報毎に記 が急速に進んでいる。微細化が急速に造歩した背景に

【0003】 Krドドサツトフーター班フジスト技萃 は、一般的に0、3ミクロンプロセスに使われ始め、 フィーに称に主流なアジスト材料となった。 2

の検討も始まっており、做細化の勢いはまずまず加速さ **ケーケの自磁化への適用、更に 0. 15ミクロンゲーケ** れている。KFFからAFF(193mm)への放長の **函数最化は、デザインパートの額額化を 0. 13 μ m以** 下にすることが期待されるが、従来用いられてきたノボ **ラックやポリアニケフェノーケ米の益価が193mm付** 近に非常に強い吸収を移っため、アジスト用のペース抽 聞として用いることができなかった。適明性と、必要な ロオレフィン系の脂環族系の樹脂が検討された(特朗平 9-73173号、徐圀平10-10739号、侍四平 ン系においてもカルボニル基を持つものは強い吸収を存 0. 25ミクロンルールを越て、現在の.18ミクロン 9-230595号公卿, MO91/33198)。 更 60nm付近の透過中が若干向上するが、実用的レベル ドライエッチング耐性の磁保のため、アクリル系やシク しいとがわかった。ポリアニケフェノーケにおいては1 り、アクリル系では全く光を踏過せず、シクロオレフィ nm)に関しては、透明性の確保がますます困難にな \$

ソ酸で溶解性を出しているために、適更性の循係が購し ために脂原構造を導入したArF用のポリャーはカルポ り、ペンゼン頃を排除して、エッチング耐性を向上する 合は、ドライエッチング副性の向上に大きく寄与してお 減することが透過年職保のための必要条件であることが

る。フッ素化アルコールはカルポニル結合を持たず、更 8. 1997. 77, 449-450にて報告されてい ch. htm, Proc. SPIE, 3999 37 成例はhttp://ce055.cm. utexa ローラやなしツクロギフレインボフジストのパターン形 して、フッ株化アルコールが挙げられる。フッ株化アル 検討されている。透明性が最も高いアルカリ性溶解基と s.edu/research/157/157_et (2000), Polym. Mater. Sci. En 【0004】適用性痼保のため、フッ素化アルコールも フッ素匯機されているため透過率が高い。 70

も兼ね揃えているのがフッ素化アルコールであるが十分 がある。アルカリに対して親和性があり、密着性の特性 水物、ワクトン環、カルボン酸などはVUV領域に吸収 性を持っている。フッ素の導入によって現像彼のはじき 導入が効果的であるが、フッ素は非常に疎水性が高い特 と後透性の低下が問題になっている。ArF用のレジス トで用いられた現像液の規和性向上ユニットである、無 【0005】VUV領域の適用性向上のため、アッ素の 20

の選択比で跳論されることが殆どであった。例えば 【0006】ドライエッチング耐性は、従来エッチンク

た (SPIE Vol. 3678 p1209 (199 が転写されるという問題が生じている問題点が指摘され とが試みられた。例えば大西パラメータ、リングパラメ Vol. 130, No. 1 January (198 echnol. Vol 5 No. 3 (1992) p4 ータなどがその代表例である。しかしながら、最近ドラ 3) p143, SPIE Vol. 2724 p365 id-State Sci. and Technol. 39, J. Electrochem. Soc. : Sol し、基板加工してレジスト除去後にレジストのラフネス イエッチング後、レジスト表面に欲制なラフネスが発生 (J. Photopolymer Sci. and T トのドライエッチング選択を数々のパラメータで表すこ (1996)) など多への陰気中においた、耳囁フジス

のは適明性、エッチング副性の低下だけでなく、ボジ型 摘がある。ネガ化した部分はアルカリ現象液だけでなく 容解しなくなるホガ化現象が起きることであるという指 レジストの場合、露光散を上げていったときに露光節が アセトンなどの有機溶媒にも不俗となるので、分子関同 【0007】更に、被及の短波及化において問題となる

> られる。 フジストボリャーの値挺たは、 谷にボリヒドロ 領域においては酸素の吸収が大きいため、菠素やArな を持つため、架橋が進行しやすい構造と考えられる。架 現象が観察された。胎頭基は循頭節に多くのC-H秸合 例えば、ポリノルボルネンなどでは、特に顕著なネガ化 m) 群光においては、C-C結合やC-H結合までもが 原因の一つとして、ラジカルの発生が考えられる。短波 たレジストにおいてもネガ化が起きにくいことも判明し 飲が殆ど見られないこともわかった。 更にノ ラボラネン キシスチワン味やベースボリレーとしたフジストにおい ルの寿命が長く、架構が追行しやすくなっていると考え 度にまて殷素改度を落とした状態で腐光される。殷素は できても、完全に防止することはできなかった。VUV ら、ロメチルスチレンによってネガ化を観和することは が効果的であることはよく知られている。しかしなが 協を防止するために、aメチルスチレン又はこの誘導体 ラジカルが発生し、分子同士が結合する可能性がある。 励起されるだけのエネルギーが照射され、励起によって 侵化により、露光エネルギーが増大し、F2(157n **と熊水 タフイン 殴との 交互 共国合ポ ジャー やスース とし** クリフートをベースとしたワジストにおいてはネガ化現 て、朳着なネガ化現象が観察された。それに比べて、ア 有効なラジカルトラップ剂であるので、発生したラジカ との不活性ガスによってパージされ、1 p p m以下の微 ArFの光用に用いられる間環式構造を持つポリャー 士が架協してゲル化が起きていると考えられる。 架橋の

1 (146 nm), KrAr (134 nm), Ar1 (1 で、180nm以下、特にF1 (157nm)、Kr 川な新規高分子化合物並びにこれを含む化学増幅レジス 密着住に優れたレジスト材料のベースポリャーとして有 防止効果と、ドライエッチング副性、アルカリ親和性 26) nmなどの真空紫外光における透明性及びネガ化 を提供することを目的とする。 ト材料及びこのレジスト材料を用いたパターン形成方法 【0008】本発明は、上記事情に鑑みなされたもの

果、下記一般式(1)で示される繰り返し単位を含む高 高コントラスト性を确保したレジスト材料が得られるこ とによって、透明性とネガ化防止性、エッチング制性、 分子化合物をフジスト用ベースポリケーとして用いるこ 発明者は、上記目的を達成するため貎意検討を行った結 て用いられているアクリルポリマーの適別性を向上する 近年わかってきた。本苑明者らは、ArFレジストとし 賃債されたポリマーを用いることが効果的であることが とを知見し、本苑明をなすに至ったものである。 ことを検討し、主倒がフッ素面換されたアクリル誘導体 【原題を解決するための手段及び発明の実施の形態】本 【0010】透明性を向上させる手段として、フッ素で

> 後にレジスト表面に微細なラフネスが発生することがわ 号、特願2000-37396号)したが、エッチング

表面相さRmsがアクリル系で15nm以上、シクロオ とレジストのエッチング速度比が3以上の高速択エッチ べても小さい値を得ることがわかった。 アダマンタンを ラフネスが小さくなった。特にノルボルネンホモポリマ に大きなヲフネスが発生した。それに比べて、ノルボル ることが分かり、アクリル系のポリマーにおいては非常 ワーを大きくして高遠択のエッチング、即ち酸化膜が早 Ozをドライエッチングするときに発生し、更にRFパ ないことがわかった。 グの選択比が必ずしもエッチング後のラフネスと一致し フレイン採わ3 n m以下という結果となった。 エッチン ングにおいて、エッチング後の数面をAFMで測定した インポポリターに比べても何ら遜色なかったが、酸化腺 ード即も選択比において良好な値を示し、シクロオレン ベンダントしたアクリスポリケーは、 エッチングのスプ 一においては、KrF用のポリヒドロキシスチレンに比 **イネンのホホポリャーポなどのシクロオワフィン味らは ポンと熊水トワイン酸との交互非戯合ポリトー、ノアポ** トに用いられるポリマーの種類でラフネスが大きく異な ネスが増大することを見出した。更にArF単層レジス ヘエッチングされる高スパープットを狙った条件にラレ Fe、CsFe、CsFioなどのフロン系ガスを用いてSi グ後のラフネスが発生するのは、C.F.a、C.H.F.a、C.a 【0011】本発明者らが確々検討した結果、エッチン

ため、後かなカルボン微量の違いによって特性が大きへ **伯基であるが、フッ素化アルコールよりも酸性度が高い** 良好で、アルカリ溶解性や、現像液の濡れ性が良好な官 との密着性も持っている。カルボン酸も基板の密着性が **るシクロオレフィン回側のフッ素化アルコールは、フェ** 残わり、年屯のコントローバが大炭雄しからた。 しかし ノールの水酸基と同程度のアルカリ溶解性を持ち、基板 【0012】本苑明の高分子化合物の繰り返し単位であ

*ながら、フッ素化アルコールは酸性度がカルボン酸より

特別2002-145962

ポリマーを重合後に関換基を導入することが可能で、フ ェノールと同じ酸不安定基導入の合成方法を用いること しやすい官信息である。更に、フッ集化アルコールは、 も低へ、フェノールと同程度であるため、ロントロール

物がアウトガスとなって投影レンズ表面に影響を及ぼす が、F2のアウトガス問題は非常に探刻である。レーザ 可能性があると考えられる。 Krf、ArFにおいてもアクトガスが問題になった に吸着し、レンズの透過中が低下するといわれている。 水トワイン酸が開裂したでる現象が見られた。 それに対 大に結られ能失象に結囚するアークの減少が見られ、能 ノラボラネン/熊水トワイン駅ボントーは、梶光県の基 - 照針によって分解が生じてこる無水 トフイン酸は分解 ゲー気針によるフジメトからのアウトガスがフンズ教団 −1Rに何ら変化が見られなかった。F1エキシトレー して、ノラボラネン/メチラタフイペドボリターはFT フーザー照射後のポリャー膜のFT-IR 適定の結果、 ジストからのアウトガス発生も問題となっている。F: 【0013】 Fε 概光におけるFε レーザー原針によるレ

明のポリャー及びレジスト材料は有望な材料である。 合むことを特徴とする高分子化合物。 請求項1:下記一般式(1)で示される繰り返し単位を ジスト材料及びパターン形成方法を提供する。 リ奴和性、密着性、アウトガスの前記問題に対して本発 レイミドと共産合させることによって、基板との密着性 によって唐着位とアルカリ規和佐特性を出している。マ 払によって置換されており、残りのフッ素化アルコール 例にフッ素化アルコールを持ち、その一部分が酸不安定 【0016】従って、本税別は、下記高分子化合物、レ 【0015】よって、透過率、エッチング耐性、アルカ とアルカリ親和性特性を更に上げる効果を有する。 【0014】 本苑町のボリャーは、ツクロギフレイン図

 Ξ

基、R²、R³は水素原子、フッ素原子、炭素数1~4の アルキル甚、又は炭素数1~4のフッ素化されたアルキ (式中、R1は単結合又は扱素数1~4のアパキレン ĕ

a/(a+b+c)<0.6.0≤b/(a+b+c) 上のフッ素原子を含む。R1は酸不安定基であり、0< ル勘であり、R1、R1の両方又はどちらか一方に1個以

ö

を用いることを先に提案 (特願平11-356220

は水素原子、又は段素数1~10の直鎖状、分岐状もし くは頃状のアルキル基であり、酸礬、窒礬、硫質などの

5. dとeはO又は1、「とgは1又は2である。R[®]

開水項2:請水項1記載の高分子化合物を含むことを特

位とするレジスト材料。

請求項3:

ヘテロ原子を含んでいてもよい。Xはメチレン基、エチ

レン基、詮索原子又は磁質原子である。)

本発明の高分子化合物は、下記一般式 (1) で示される 【0017】以下、本発明につき更に詳しく説明する。

2

(C) 敵発生剤を含有することを特徴とする化学増幅ポ ||東項4:更に、塩基性化合物を含有する開求項3配敞

ン型アンスト材料。

(A) 請求項1配数の萬分子化合物、(B) 有機溶剤、

[0018]

記載のアジスト材料。

のレジスト材料。

|||東項5:更に、溶解阻止剤を含有する請求項3又は4

チレン基、プロピレン基、トリメチレン基、テトラメチ 30 9 レン基等の炭素数1~4のアルキレン基、R²、R³は水 nーブチル茲、イソブチル茲、tertーブチル基 毎の炭薯数1~4のアルキル基、又はこれらアルキル基 の水素原子の一部又は全部がフッ素原子に個換された炭 案数1~4のフッ葉化されたアルキル茲であり、倒えば プロピル基、2, 2, 3, 3, 3ーペンタフルオロプロ 2, 2, 2ートリフルオロエチル茲、3, 3, 3ートリ フルオロプロビル基、2、2、3、3ーテトラフルオロ ピル基などであるが、RiとRiの両方又はいずれか一方 に1個以上のフッ券原子を含む。R*は敵不安定基であ 霧原子、フッ器原子、メチル基、エチル基、プロピル ジフルオロメチル甚、2、2ージフルオロエチル甚、 [0019] ここで、R'は単結合又はメチレン基、

1-ブチル基、ペンチル基、シクロペンチル基、ヘキシ 常数1~10の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル **基であり、散霧、窒霧、硫黄などのヘテロ原子を含んで** いてもよい。Rf、R1は水薬原子、フッ薬原子又はトリ **ル基、シクロヘキシル基、オクチル基、デシル基等の炭 岳、プロピル基、ローブチル基、イソブチル基、ter** 【0020】 R*は水蛭原子、又はメチル岳、エチル り、その具体例は後述する。

-9-

材料を基板上に登布する工程と、(2)次いで加熱処理 後、フォトマスクを介して故長100nm以上180n m以下又は1nm以上30nm以下の高エネルギー線も しくは電子数で露光する工程と、 (3) 必要に応じて加 (1) 請求項2乃至6のいずれか1項に配載のレジスト 熱処型した後、現像液を用いて現像する工程とを含むこ とを特徴とするパターン形成方法 は5 記数のアジスト材料

繰り返し単位を含有する。

Ξ

フルオロメチル基であり、Xはメチレン基、エチレン 基、酸素原子又は硫質原子である。

[0021] また、上記式 (1) において、a、b、c 盐、下記式(4)で示される炭素数4~40の三极アル キル甚、炭霖数1~6のトリアルキルシリル基、炭鞣数 2≤a/ (a+b+c) ≤0. 5. 0≤b/ (a+b+ 0. 3、0. 2≨c/ (a+b+c) ≦0. 7、好まし 4~20のオキソアルキル基等であることが好ましい。 は、0~a/ (a+b+c) <0. 6、好ましくは0. c) <0. 4、好ましくは0≦b/ (a+b+c) ≦ [0022] R⁴で示される数不安定基としては、種々 選定されるが、特に下記式(2)、(3) で示される (は0.3≦c/(a+b+c)≦0.5である。 0023

3

特別2002-145962

9

トリアルキルシリル甚として具体的には、トリメチルシ チルシリル猛勢が挙げられ、オキソアルキル茲として具 2 -オキソオキサソ-4-イル茲、5-メチル-2-オ

*ル基、2ーメチルー2ーアダマンチル茲等が挙げられ、

リル基、トリエチルシリル基、ジメチルーもortーブ 体的には、3ーオキソシクロヘキシル揺、4ーメチルー キンオキンラン-5-イル基節が挙げられる。 a は0~

ව

€

[0025] 式 (3) において、R1、R*は水繋原子又 は炭器数1~18、好ましくは1~10の直倒状、分岐

6の監督である。

9

茲、86c-ブチル茲、16r1-ブチル茲、シクロペ

状又は環状のアルキル基を示し、具体的にはメチル基、 エチル茲、プロピル猫、インプロピル茲、ローブチル ンチル茲、シクロヘキシル茲、2-エチルヘキシル茲、

8、好ましくは1~10の敵衆原子等のヘテロ原子を有

nーオクチル茲等を例示できる。R*は故楽数1~1

してもよい1値の数化水業基を示し、原数状、分核状、

アルコキシ茲、オキソ茲、アミノ茲、アルキルアミノ茲 等に屋換されたものを挙げることができ、具体的には下

兄の個換アルキル茲等が例示できる。

2

[0026]

環状のアルキル基、これもの木繋原子の一部が木酸基、

シクロペンテニル基、1ーエチルー2ーシクロヘキセニキ 0、好ましくは4~15の三級アルキル茲、各アルキル 基がそれぞれ段群数1~6のトリアルキルシリル基、段 | ープチルシクロペンチル基、1 ーエチルシクロヘキシ ル甚、1ーブチルシクロヘキシル基、1ーエチルー2ー は、tertープチル基、tertーアミル基、1, 1 案数4~20のオキソアルキル基又は上配−做式 (4) - ジエチルプロピル基、1-エチルシクロペンチル基、 で示される基を示し、三級アルキル基として具体的に [0024] 式 (2) において、R*は段素数4~2

+CH₂)₄OH +CH₂)₂O(CH₂)₃CH₃ -CH₂

[0027] R'とR"、R'とR"、R"とR"とは頃を形 それぞれ炭素数1~18、好ましくは1~10の直鎖状 **式してもよく、頃を形成する場合にはR¹、Rª、Rªは** 又は分岐状のアルキレン話を示す。

[0028] 上記式 (2) の敵不安定基としては、具体 - ジエチルプロピルオキシカルボニルメチル塩、1 - エ dにはtertープトキシカルボニル器、tertープ **ゝキシカルボニルメチル払、しeri-アミロキシカル** 1, 1ージエチルプロピルオキシカルボニル基、1, 1 **チルンクロペンチルオキシカルボニル基、1ーエチルシ** 1 ロペンチルオキシカルボニルメサル猫、1 ーキチルー ポニル基、1er1ーアミロキシカルボニルメチル基

-2-シクロペンティトオキシカトボィトメサト払、1 **ーエトキシエトキシカルボニルメチル猫、2ーテトラヒ** ドロピラニルオキシカルボニルメチル払、2~テトラヒ 2ーシクロペンサニトオキシカトボート樹、1ードサト ドロフラニルオキシカルボニルメチル基等が倒示でき 8

[0029] 上配式 (3) で示される酸不安定基のうち 直倒状又は分岐状のものとしては、具体的には下配の基 が例示できる。

[0000]

[486]

-9-

特別2002-145962

特別2002-145962

 $-CH_2-O-CH_3$ $-CH_2-O-CH_2-CH_3$ $-CH_2-O-(CH_2)_2-CH_3$

-CH-0-CH3

 $-\dot{c}_{H-O-(CH_2)_TCH_3}$ $-\dot{c}_{H-O-(CH_2)_T-CH_3}$

-CH-O-(CH₂)₃-CH₃ —сн-о-(сн₂)₂-сн₃

-сн-о-(сн₂)₃-сн₃ -- CH-0-(CH2)2-CH3

-ç-о-сн, -ç-о-сн₂-сн,

としては、エトキシエチル基、プトキシエチル基、エト タヒドロピタンー2ーイル内等が倒示れ合る。式(3) 基、テトラヒドロピランー2ーイル基、2ーメチルテト 環状のものとしては、具体的にはテトラヒドロフランー キツノロアル基が好ましい。 2ーイル塔、2ーメチルテトラヒドロフランー2ーイル 【0031】上記式(3)で示される酸不安定基のうち

は炭素数1~20の直倒状、分岐状もしくは原状のアル フッ森などのヘテロ原子を含んでもよく、RioとRio キル基幹の1値段化水素基であり、酸素、硫黄、窒素、 [0032] 次に、式 (4) においてR¹⁰、R¹¹、R¹²

RioとRii、RiiとRiiとは互いに結合して頃を形成し

1ーアミル極等を挙げることができる。

ð [0034]

ンチル基、2ー (2ーエチル) アダマンチル基、tet ユチルノルボコル基、1ーメチルシクロヘキシル基、1 は、tertープテル基、トリコテルカルブル基、1-ーエチルシクロペンチル基、2-(2-メチル)アダマ 【0033】式(4)に示される三級アルキル基として

ル基、nーペンチル基、nーヘキシル基、シクロプロビ ル基、secープチル基、nーペンチル基、nーヘキシ **−NH−、−NR−として含有又は介在することができ** S-, -S (=0) -, -NHr, -NHR, -NRr, H、一OR(Rはブルキル基、以下同じ)、一〇一、一 原子、硫黄原子、蜜素原子を挙げることができ、一〇 よい1価炭化水素基を示す。ヘテロ原子としては、酸素 1 価炭化水素基、炭素数 1~6のヘテロ原子を介しても は水素原子、炭素数1~6のヘテロ原子を含んでもよい ロベンチル基、シクロヘキシル基等を例示できる。 R!! ル基、シクロプロピルメチル基、シクロブチル基、シク ピハ基、インプロピル基、nープチル基、secープチ は環状のアルキル基を示し、具体的にはエチル基、プロ **ヶ볾、ツクロプロアハ볾、ツクロプロアハメチハ볾、ツ** 基、エチル基、プロピル基、インプロピル基、n-ブチ 岐状又は頭状のアルキル基を示し、具体的にはメチル を例示できる。 R10は炭素数 2~6の直倒状、分岐状又 クロプチル甚、シグロペンチル基、シクロヘキシル基等 【0035】ここで、R*は炭素数1~6の直衛状、分

30 リル基としては、トリメチルシリル基、トリエチルシリ

各アルキル基がそれぞれ炭素数1~6のトリアルキルシ

【0037】また、R1の酸不安定基として用いられる

基、エトキシ基、tert-ブトキシ基等を例示でき 基、nーヘキシル基、メトキシ基、メトキシメトキシ 基、nープチル基、secープチル基、nーペンチル **小搗、ヒドロキシエチハ搗、プロアル搗、インプロアル**

ル語、ジメFバー tertーレFバシリル語等が挙げら

*い。具体的には、メチル甚、ヒドロキシメチル甚、エチ

てき、これらは直鎖状、分枝状、環状のいずれでもよ * 甚、ヒドロキシアルキル基、アルコキシアルキル基、ア ルコキシ基、アルコキシアルキル基などを挙げることが 【0036】 R!!、 R!! としては、 水漿原子、 アゾギリ

[0041]

が挙げられる。

[0039]

は、3-オキソアルキル基、又は下配式で示される基等

【0038】炭素数4~20のオキンアルキル基として

般式 (5) で示されるフッ葉原子を含む酸不安定基であ ってもよい。 【0040】また、R1の耐不安定基としては、下記一

ල

-7-

뷴

(式中、Rº1、Rº2、Rº3、Rº4は水素原子、フッ素原 30 子、又は炭素数1~20の直側状、分岐状もしくは原状

o1、Ro2、Ro1、Ro4の少なくとも一つはフッ群原子を のアルキル基又はフッ葉化されたアルキル基であり、R

のものが好ましい。フッ葉化されたアルキル茲として・*10 毎が倒示でき、特に模器数1~12、とりわけ1~10 エチル盐、プロピル盐、イソプロピル盐、プチル盐、イ ソブチル岳、1051-ブチル茲、ペンチル甚、シクロ ペンチル猛、ヘキシル猛、シクロヘキシル猫、2ーエチ ルヘキシル基、nーオクチル基、デシル基、ドデシル基 [0042] ここで、アルキル茲としては、メチル茲、

2, 2ートリフルオロエチル甚、3, 3, 3ートリフル *は、上記アルキル基の水素原子の一部又は全部をフッ業 オロブロビル樹、1, 1, 2, 2, 3, 3, 3--ヘプタ 原子に儷換した基、例えばトリフルオロメチル基、2, フルオロプロピル基などが挙げられる。

[0043] 上記式 (5) の敵不安定茲として、具体的 には下記式 (5) -1~ (5) -7 で示されるものが拳

[0044] ffshs.

[4210]

(5)-2 (5)-1

(5) -3

(5)-7

【0045】本発明フッ葉アルコール含有シクロオレフ モノマー側鎖に酸脱離性置換基を含有するが、密着性を ング耐性を向上させるためのモノマー、(メタ)アクリ イン/マレイミド共国合ポリマーは、シクロオレフィン 向上させるための置換基を含むモノマー、ドライエッチ 密着性向上のためのモノマーとは、フェノール、酸無木 レートモノマーに」由来する単位を含んでいてもよい。

ド、ケトンなどの親木性置換基を含むものであり、例え **ル、カルボン酸、カルボン酸アミド、スルボン酸アミ** 物、エステル(ラクトン)、カーポネート、アルコー

ば下起式 (6) -1~ (6) -51のようなものが挙げ [0046] [代11] **5**45.

[0047]

(9)-17

[化12]

ڮؙڐ؞

(e)

9

-10-

<u>=</u>2

特別2002-145962

(

Ξ

(0)-39

6)-42

(B)

(e) 20 (e) -3

(a)-33 (e) -35 30 (化13)

9 (B)-40 (6)-50 (e)-51 (e) 47

数1~20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルギル基 R¹³、R¹⁴、R¹⁸、R¹⁸は水素原子、フッ素原子、炭素 【0049】式中R*は前述の通りの酸不安定基。

換据を含むモノマー、ドライエッチング耐性を向上させ モル%とすることが好ましい。 来する単位等、式(1)以外の単位の含有割合は、0~ るためのモノマー、 30モル%、特に0~20モル%とすることができ、式 又はフッ素化されたアルキル基である。 【0050】ここで、上記密着性を向上させるための個 (1) の単位は70~100キル%、勢に80~100 (メタ) アクリレートモノセーに由

しながら重合反応を行う。藍合反応は開始剤(あるいは し、触媒を添加して、場合によっては知黙あるいは冷却 子量は2,000~200,000、特に3,000~ には上記単位を与える重合性モノマー類と溶媒を混合 100,000とすることが好ましい。 【0051】また、本務明の高分子化合物の重量平均分 【0062】上記病分子化合物を製造する場合、一般的

> â e 20° など)、重合条件(塩度、圧力、濃度、溶媒、蒸加物) ある。これらの重合は、その常位に従って行うことがで 媒を用いたイオン重合 (アニオン重合) などが一般的で 開始されるラジカル共富合、アルキルリチウムなどの触 合においては、AIBNなどのラジカルによって重合が などによっても支配される。本発明の高分子化合物の重 触媒) の種類、開始の方法(光、點、放射線、プラズマ

として有効に用いられ、とりわけ化学増幅ポジ型として 用いることが好ましい。 【0053】本発明のレジスト材料は特には化学増幅型

上別を配合してもよい。 有機熔剤、(C)酸発生剤を含有する。この場合、更に 料は、(A) 上記高分子化合物 (ベース樹脂)、(B) を用いて関製し得るが、物に化学増編ポジ型レジスト村 明の高分子化合物をベース樹脂とする以外は公知の成分 (D) 填基性化合物、(E) 溶解阻止剂、(F) 溶解向 【0054】この場合、本発明のレジスト材料は、本発

-12-

ક

等が溶解可能な有機溶験であればいずれでもよい。この ーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、エ エステル類が挙げられ、これらの1種を単独で又は2種 されるものではない。本発明では、これらの有機溶剤の [0055] ここで、本発明で使用される (B) 成分の 1 機路剤としては、砂発生剤、ベース樹脂、溶解阻止剤 ような有機溶剤としては、例えばシクロヘキサノン、メ チルー2-n-アミルケトン梅のケトン類、3-メトキ 1 - メトキツー2 - プロパノール、1 - エトキシー2 -プロパノール舞のアルコール類、プロピワングリコール モノメゲルエーデル、エチレングリコールモノメチルエ チレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリ コーアジメチグエーアル、ジエチレングリコールジメチ エチルエーテルアセテート、乳酸エチル、ピルピン酸エ 3 — エトキンプロピオン殻エチル、酢酸 t e r t — ブチ ル、プロピオン敬しertーブチル、プロピレングリコ ールーモノー t e r 1 ープチルエーテルアセテート等の 以上を混合して使用することができるが、これらに限定 中でもレジスト成分中の敬発生剤の溶解性が最も優れて いるジエチレングリコールジメチルエーテルや1ーエト キシー2ープロパノール、乳酸エチルの他、安全溶剤で ルエーテル等のエーテル類、プロピレングリコールモノ メチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ あるプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテー シブタノール、コーメザルーコーメトキシブタノール、 ケル、酢酸ブチル、3ーメトキシブロピオン酸メチル、 ト及びその混合溶剤が好ましく使用される。

うなフッ装置換された熔媒を例示すると、2ーフルオロ **コソール、2、3ージフルオロアコソール、2、4ージ** 3ージフルオロベンジルアルコール、1、3ージフルオ **ートリフルオロエチルブチレート、エチルヘブタフルオ** タノエート、エチルー4, 4, 4ートリフルオロアセト [0056]また、フッ森系ポリマーの溶解性を上げる アニソール、3ーフルオロアニソール、4ーフルオロア ロー2ープロパノール、2'、4'ージフルオロプロピ オフェノン、2、4ージフルオロトルエン、トリフルオ ロアセトアミド、トリフルオロエタノール、2, 2, 2 アセテート、エチルー4、4、4ートリフルオロブチレ ためにフッ案を含む俗様を用いることもできる。このよ ロアセトアルデヒドエチルヘミアセタール、トリフルオ ト、エチルヘキサフルオログルタリルメチル、エチルー ト、エチルー2-メチルー4,4,4-トリフルオロア エチルペンタフルオロプロピオネート、 エチルペンタフ ルオロプロピニルアセテート、エチルパーフルオロオク フルオロアニソール、2、6ージフルオロアニソール、 5, 8ージフルオロー1, 4ーベンソジオキサン、2, セトアセテート、エチルペンタフルオロペンソエート、 ロブチレート、エチルヘブタフルオロブチルアセテー 3ーヒドロキシー4, 4, 4ートリフルオロブチレー

ロピルペート、Sーエチルトリフルオロアセデート、フ ルオロシクロヘキサン、2、2、3、3、4、4、4・4・ セトアセテート、メチルパーフルオロデナノエート、メ (トリフルオロメチル) ブチレート、エチルトリフルオ 6ーオクタンジオン、1, 1, 1, 3, 5, 5, 5ーへ 3, 3, 4, 4, 5, 5, 5ーヘプタフルオロー2ーペ ンタノン、インプロピルー4,4,4-トリフルオロア チルパーフルオロ (2ーメチルー3ーオキサヘキサノエ **しト)、メチルパーコルオロノナノHート、メチルパー** フルオロオクタノエート、メチルー2,3,3,3一テ トラフルオロプロピオネート、メチルトリフルオロアセ プタフルオロペンタンー2, 4ージオン、3, 3, 4, 2, 3, 3ーヘプタフルオロー7, 7ージメチルー4, 4, 5, 5, 5ーヘプタフルオロー2ーペンタノール、 トアセテート、メチルトリフルオロアセトアセテート、 ト、エチルトリフルオロスルホネート、エチルー3ー ヘブタフルオロー1ーブタノール、1, 1, 1, 2, 1, 1, 1, 2, 2, 6, 6, 6-オクタフルオロー

フルオロ (2, 5ージメチルー3, 6ージオキサンアニ オニック) 酸メチルエステル、2Hーパーフルオロー5 ル、1H, 1H-パーフルオロオクタノール、1H, 1 H, 2H, 2Hーパーフルオロオクタノール、2Hーパ 5, 5-オクタフルオロー1ーペンタノール、1H, 1 H, 2H, 2Hーパーフルオロー1ーデカノール、パー H, 3H, 3Hーパーフルオロノナン-1, 2-ジオー ル、1H, 1H, 9H-パーフルオロー1-ノナノー ーメチルー3, 6-ジオキサノナン、1H, 1H, 2

2, 4ーヘキサンジオン、2, 2, 3, 3, 4, 4,

フルオロトリブチルアミン、パーフルオロトリヘキシル 6, 9-トリオキサドデカン酸メチルエステル、パーフ ルオロトリペンチルアミン、パーフルオロトリプロピル 6, 9, 12, 15ーペンタオキサオクタデカン、パー アミン、1 H, 1 H, 2 H, 3 H, 3 Hーパーフルオロ ウンデカンー1, 2ージオール、トルフルオロブタノー アミン、パーフルオロー2、5、8ートリメチルー3、 **ーフルオロー5, 8, 11, 14ーテトラメチルー3,**

ル、1, 1, 1-トリフルオロー5ーメチルー2, 4-ヘキサンジオン、1, 1, 1ートリフルオロー2ープロ パノール、3,3,3-トリフルオロー1ープロパノー ル、1, 1, 1-トリフルオロー2ープロピルアセテー ト、パーフルオロブチルテトラヒドロフラン、パーフル オロ (ブチルテトラヒドロフラン) 、パーフルオロデカ ン)、プロピレングリコールトリフルオロメチルエーテ ルアセテート、プロピレングリコールメチルエーテルト ソ)、パーフルオロ(1、3ージメチルシクロヘキサ リン、パーフルオロ(1,2ージメチルシクロヘキサ

2, 4-ヘキサンジオンなどが挙げられ、これらの1種 を単独で又は2種以上を混合して使用することができる [0057] なお、有機溶剤の使用量は、金ペース樹脂 チル、1, 1, 1ートリフルオロー5, 5ージメチル-が、これらに限定されるものではない。

時間2002-145962

3

[0058] (C) 成分の酸発生剤としては、下配一般 100部 (抵責部、以下同じ) に対して100~5,0 体、式(9)のグリオキシム脱導体、Bーケトスルホン 誘導体、ジスパホン誘導体、コトロ人ンジゲスパポキー ト誘導体、スルホン酸エステル誘導体、イミドーイルス 式 (1) のオニウム塩、式 (8) のジアソメタン誘導 00部、特に200~3,000部が用いられる。 ルホネート誘導体等が挙げられる。

(個し、Raoは段素数1~12の直債状、分岐状叉は環 状のアルキル基、炭絮数6~12のアリール基叉は炭素 ム、スルホニウムを扱し、K-は非状核性対向イオンを 数1~12の7ラルキル基を投し、M*はヨードニウ 数し、もは2又は3である。) [0059] (R30) ,M'K-

オキソシクロヘキシル茲、ノルボルニル茲、アダマンチキ [0060] R³⁰のアルキル茲としてはメチル基、エチ ル基、プロピル基、ブチル基、シクロヘキシル基、2ー

[0061]

20

(代14)

R31-SO2-6-SO2-R32

(但し、R**)、R**は炭素数1~12の直債状、分岐状 又は最状のアルキル基又はハロゲン化アルキル基、炭素 数6~12のアリール基又はハロゲン化アリール基又は **炭素数1~12のアラルキル基を表す。)**

ニル基、ローメトキシフェニル基、エトキシフェニル ※ 甚、エチル基、プロピル基、プチル基、アミル基、シク エニル猫、pーメトキシフェニル蟲、mーメトキシフェ ロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基、ア ダマンチル基等が挙げられる。ハロゲン化アルキル基と してはトリフルオロメチル基、1, 1, 1 ートリフルオ ロエチル基、1, 1, 1ートリクロロエチル基、ノナフ ルオロブチル基等が挙げられる。アリール基としてはフ [0062] R³¹、R³³のアルキル茲としてはメチル

 R^{33} —SO₂—O — N= C—C= N—O—SO₂— R^{33}

く、環状構造を形成する場合、R34、R36はそれぞれ段 **基、炭素数6~12のアリール基又はハロゲン化アリー** (個し、R**)、R**、R**は放棄数1~12の直鎖状、 ル基又は炭紫数1~12のアラルキル猛を殺す。また、 分岐状又は環状のアルキル基又はハロゲン化アルキル R34、R35は互いに結合して環状構造を形成してもよ 紫数1~6の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を表

化アルキル基、アリール基、ハロゲン化アリール基、ア 【0064】R33、R34、R36のアルキル基、ハロゲン

ライドイオン、トリフレート、1, 1, 1ートリフルオ ト邨のフルオロアルキルスルホネート、トシレート、ベ エニル茲等のアルコキシフェニル茲、2ーメチルフェニ **対向イオンとしたは協信他イオン、収信他イオン邸の<** ト、1, 2, 3, 4, 5ーペンタフルオロベンゼンスル ローメトキシフェニル樹、M-メトキシフェニル萵、o ーメトキシフェニル基、エトキシフェニル猛、pー t o r tープトキシフェニル茲、mー ter tープトキシフ 4ープチルフェニル抵、ジメチルフェニル監督のアルキ ルフェニル基が挙げられる。 アラルキル茲としてはベン ロエタンスルホネート、ノナフルオロブタンスルホネー ソガンステドギート、41ンテオロヘンガンステドキー ホネート勢のアリーガスルポネート、メツァート、ブタ ジル基、フェネチル芸等が挙げられる。K-の非求抜性 *ル침節が挙げられる。アリール茲としてはフェニル選、 **小침、3ーメサルフェニル침、4ーメチルフォニル침、** エチルフェニル基、4~tert-ブチルフェニル基、 ンスルホネート等のアルキルスルホネートが挙げられ 9

9

メチルフェニル茲、3-メチルフェニル茲、4-メチル フェニル茲、4-ブチルフェニル茲、ジメチルフェニル 樹、1, 2, 3, 4, 5-ペンかレケギロペンポン税等 ※猫、pーtertープトキシフェニル猫、mーtert ープトキシフェニル払等のアルコキシフェニル払、2-フェニル基、エチルフェニル基、4-18r1-ブチル 基等のアルキルフェニル基が挙げられる。 ヘロゲン化ア リーケ描かしてはノケオロスンガン描、クロロスンガン が挙げられる。アラルキル茲としてはベンジル茲、フェ

ネチル基等が挙げられる。 [0063]

(412)

ラルキル基としては、Rai、Raaで説明したものと同様 の茲が挙げられる。なお、R³⁴、R³⁸のアルキレン茲と 9

してはメチレン抵、エチレン協、プロパレン脳、ブチレ

[0065] 具体的には、例えばトリフルオロメタンス ルホン餃ジフェニルヨードニウム、トリフルオロメタン スルホン数 (pーieriーブトキシフェニル) フェニ ルヨードニウム、ロートルエンスルホン殻ジフェニルヨ ードコウム、ロートゲエンスゲボン数 (ローものにも) プトキシフェニル) フェニルヨードニウム、トリフルオ ン基、ヘキシレン基等が挙げられる。 20

ル、パーフルオロシクロヘキサノン、プロピレングリコ

ールトリフルオロメチルエーテル、トリフルオロ酢穀ブ

20

ート、エチルー4, 4, 4ートリフルオロクロトネー

リフルオロメチルアセテート、トリフルオロメチル酢酸

ブチル、3ートリフルオロメトキシブロピオン酸メチ

3

- (tert-プチルスルホニル) ジアソメタン、1-ル) ジアソメタン、1ーシクロヘキシルスルホニルー1 スルホニル) ジアソメタン、ピス (シクロペンチルスル ム、ビスーoー (pートルエンスルホニル) ー2-メチ ニルー1ー(tert-ブチルスルホニル)ジアソメタ プポコル)ジアンメタン、1 — tertーアミパスルポ ertープチルスルホニル) ジアソメタン、ピス (nー ス (イソプロピルスルホニル) ジアソメタン、ビス (1 タン、ピス(secーブチルスルホニル)ジアンメタ ジアソメタン、ピス (イソプチルスルホニル) ジアソメ ホニル) ジアンメタン、アス (nープチルスルホニル) レンスパポコル) ジアンメタン、アス (シクロヘキシル 掻、アス(ペンセンスパホリバ)ジアンメタン、アス ルー3、4ーペンタンジオングリオキシA、ピスーoー ンメルホコル)-2.3-ペンタンジオングリオキシ シクロヘキシパグリオキシム、アスーol(pートルエ シム、アスーol(p - ト /> # /> メルボリル) -a-ジ スルホニル) ーαージメチルグリオキシム、ピスーol ソ群のジアンメタン慰婆存、アスーo-(b-ャラルン シクロヘキシアスルホコルー1ー(tertーアミルス ニル)ジアソメタン、アス(tertーアミルスルホニ プポコプ)ジアンメタン、アス(secーアミグスグボ アミガスルホニル) ジアンメタン、ピス (インアミルス ン、アス(n + プロアルスルホコル)ジアンメタン、ア (pートルエンスルホコル) ーαージフェコルグリオヤ (pートパエンスパポロル) ジアンメタン、アス (キシ

20 パン醇のB-ケトスルホン誘導体、ジフェニルジスルホ リオキシム誘導体、2ーシクロヘキシルカルポニルー2 コル) ーαージメチルグリオキシム、ピスーoー(カン ージメチルグリオキシム、アスーo-(キシレンスパポ o- (p-tert-プチルペンゼンスルボコル) -a ゼンスルホニル) ーαージメチルグリオキシム、ビスー クタンスルホニル) ーロージメチルグリオキシム、ピス ージメチルグリオキシム、ピスーo-(1,1,1-ト ム、ビスーoー(トリフルオロメタンスルホニル)ーa リギキシ4、アスーoー (nーブタンスパポコパ) ー 2 万) ー a ー ジウクロヘ キシ ラグ リ 丼 キ シ 4、 ア ス ー o ー ニハグリオキシム、アスーo-(n-ブタンスルホニ ム、ピスーοー (nープタンスルホニル) ーαージフェ アハカハボコハー2ー (pートハエンスハホコハ) プロ ー(pートスエンススキリス)プロスン、2ームンプロ ファースルホコル) ーロージメチルグリオキシム棒のグ ジメチルグリオキシム、ピスーo-(p-フルオロベン リオキシム、ピスーロー (ベンゼンスルホニル) ーロー ーoー (ジクロヘキサンスパホコパ) ーaージメチパク ージメチルグリオキシム、ピスーo-(パーフルオロオ シム、ピスーoー(tertーブタンスルホニル)ーa リフハオロエタンスハホニハ) ーa-ジメチハグリオキ ーoー (メタンスルホニル) ーaージメチルグリオキシ ーメチルー3、4ーペンタンジオングリオギツ4、アス (nープタンスパホコル) -2, 3-ペンタンジオング (nープタンスルホニル) ー a ージメチルグリオキシ

50 尊のコトロベンジアメルホネート誘導体、1, 2, 3ー チルスルホネート等のイミドーイルースルホネート誘導 **ギニウス猫、アス(ベンセンスパポニパ)ジアンメタ** 酸(pーtertープトキシフェニル)ジフェニルスル ブイバドーイジートリレフート、レタブイパドーイジー オキツ) ベンセン等のメデホン酸エステル誘導体、レタ ンセン、1、2、3ートリス(pートルエンスルホニル 3ートリス (トリフルオロメタンスルホコルオキシ) ベ ェコグスグホーウム、pートグエンスグボン酸トリス ンスルボン殴 (pーtertープトキシフェニル) ジフ エンスルホン酸トリフェニパスパホニウム、pートパエ tertープトキシフェニル) スルボニウム、pートル ホーウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリス(p-リフェコルスルホコウム、トリフルオロメタンスルホン 体等が挙げられるが、トリフルオロメタンスルホン酸ト ボラネンー2,3ージカラボネシイパデーイラーローレ 3ージガラボキウイハドーイラードウフード、5ーノラ **ム パ アーイ ラー トリ レ フート、 5 ー ノ ラボ ラギソー 2 . 下ツフー 下、5 ーノ ラボラペンー 2 , 3 ー ジゼラボペツ** トリス(メタンスラボリラギキツ) くンカン、1, 2, (p-tert-ブトキンフェニル) スルホニウム等の

> 豚導体は定在波低波効果に優れるが、両者を組み合わせ ジナソメタン、ピス(tertープチルスルホニル)ジ ン、ビス(pートルエンスルホニル)ジアンメタン、ビ 向上効果に優れ、ジアゾメタン誘導体及びグリオキシム 組み合わせて用いることができる。オニウム塩は炬形性 る。なお、上記政発生利は1種を単独で又は2種以上を オキシム等のグリオキシム誘導体が好ましく用いられ スーo-(n-プタンスルホゴル)-a-ジメチルグリ ニル) ジアソメタン、アス (インプロアルスルホニル) スルホコル) ジアンメタン、ピス (nープロピルスルホ チルスルホニル) ジアソメタン、ピス(secーブチル ス (シクロヘキシルスルホニル) ジアソメタン、ビス ることにより、プロファイルの数層数を行うことが可能 アソメタン母のジアソメタン誘導体、アスーoー(p-トルエンスルホール)-a-ジメチルグリオキシム、ビ (nープチルスルホニル) ジアンメタン、ピス (インプ

超えるとレジストの逍遥串が低下し、解像力が劣る場合 部に対して0.2~15部、物に0.5~8部とするこ が少なく、感度及び解像力が劣る場合があり、15部を とが好ましく、0.2部に満たないと概光時の酸発生量 【0066】酸発生剤の配合量は、全ペース樹脂100

合物、溶解阻止剤、溶解向上剤を添加することができ 【0068】塩基性化合物は、酸発生剤より発生する酸

【0067】本発明のレジスト材料には、更に塩基佐化

れて解像度が向上し、露光後の感度変化を抑制したり、 ロファイル等を向上することができる(特別平5-23 の配合により、レジスト原中での酸の拡散速度が抑制さ ができる化合物が適しており、このような塩基性化合物 がレジスト胰中に拡散する際の拡散速度を抑制すること 同5-289322号、同5-289340号公银等配 2706号、同5-249683号、同5-15823 9号、同5-249662号、同5-257282号、 基板や環境仮存性を少なくし、熌光余裕度やパターンプ

パ、pートラエンスラボン数2, 4ージリトロスンジラ 体、pートグエンスグホン数2, 6ージコトロスンジ ン、ジックロヘキツバジメバボン森のジメバボン観賞

級、第二級、第二級の脂肪族アニン類、造成アニン類、 に脂肪族アミンが好適に用いられる。 物、アミド誘導体、イミド誘導体等が挙げられるが、物 ル基を有する含質素化合物、アルコール性含質素化合 ヒドロキシ基を有する含質素化合物、ヒドロキシフェニ る含窒素化合物、スルホニル基を有する含窒素化合物、 芳香族アミン類、復素原アミン類、カルポキシ基を有す **【0069】このような塩基性化合物としては、第一**

ロビルアミン、インプロビルアミン、ローブチルアミ 1ープチルアミン、ペンチルアミン、1011-アミル ン、イソプチルアミン、secープチルアミン、ter て、アンモニア、メチルアミン、エチルアミン、n-フ 【0070】具体的には、第一級の脂肪族アミン類とし

特別2002-145962

アハン、ツクロベンチルアハン、ヘキシルアハン、ツク

アミン、トリデシルアミン、トリドデシルアミン、トリセチルアミン、N, N, N', N' ーテトラメチルメチ ン、トリヘキシルアミン、トリシクロヘキシルアミン、 ジヘキシルアペン、ジックロヘキシルアペン、ジヘブチ ラエチワンペンタミン弊が倒示される。 レンジブミン、N, N, N', N'ーテトラメチルテト レンジブミン、N, N, N', N' -テトラメチルエチ ミン、トリインプチルアミン、トリー8ccープチルア メチルアミン、トリエチルアミン、トリーロープロピル ン弊が例示され、第三級の照防娘アミン類として、トリ ージメチルメチレンジアミン、N, Nージメチルエチレ ブナミン、ジドヂシグナミン、ジセチグナミン、N、N ルナミン、ジオクチルアミン、ジノニルアミン、ジデシ **アベン、ジベンチバアベン、ジックロベンチバアベン、** チルアミン、ジインプチルアミン、ジーsecープチル ン質とつた、ジメチバアミン、ジュチバアミン、ジーロ **エチワンベンタミン等が何示され、第二級の間形版アミ アミン、メチレンジアミン、エチレンジアミン、テトラ** ノニルアミン、デシルアミン、ドデシルアミン、セチル ロヘキシパアミン、ヘブチパアミン、オクチパアミン、 トリヘプチルアミン、トリオクチルアミン、トリノニル ミン、トリベンチルアミン、トリシクロベンチルアミ **アミン、トリインプロピルアミン、トリーロープチルア** ンジアミン、N,Nージメチルテトラエチレンベンタミ ープロアルアミン、ジインプロアルアミン、ジーローブ

50 誘導体、ピロリン誘導体(例えばピロリン、2ーメチル ン等が例示される。芳香放アミン類及び複素環アミン類 ソール等)、チアソール誘導体(例えばチアソール、イ 2, 5ージメチルアローパ、Nーメチルアローパ等) パ、1ーメチルピロール、2、4ージメチルピロール、 フェニレンジアミン、ナフチルアミン、ジアミノナフタ ミン、メチルジフェニルアミン、トリフェニルアミン、 ジメチグトガイジン件)、ジフェニガ(pートリル) Y ニトロアニリン、3, 5ージニトロアニリン、N, N-トロアニリン、2、4ージニトロアニリン、2、6ージ ン、2ーニトロアニリン、3ーニトロアニリン、4ーニ チルナニリン、プロピルナニリン、トリメチルアニリ ニリン、3ーメチルアニリン、4ーメチルアニリン、エ ルアニリン、N,Nージメチルアニリン、2ーメチルア Nーメチルアニリン、Nーエチルアニリン、Nープロピ の具体例としては、アニリン誘導体(例えばアニリン、 ジルアミン、フェネチルアミン、ベンジルジメチルアミ チッコチッアペン、メチッコチップロアッアペン、ベン ェニルイミダンール幣)、ピランール誘導体、フラザン ソール、4ーメチルイミダソール、4ーメチルー2ーフ ソチアソール等)、イミタソール誘導体(例えばイミタ オキサソール誘導体(例えばオキサソール、イソオキサ フソ、アローグ製業会(営火其アローグ、2m-アロー 【0071】また、温成アミン類としては、例えばジメ

/ . . .

特別2002-145962

2

ジン、ヘンジルアリジン、メトキシアリジン、ブトキツ リン、3ーキノリンカルポニトリル等)、インキノリン ジン、4ーピロリジノピリジン、1ーメチルー4ーフェ **房準体、シンノリン軽導体、キナゾリン誘導体、キノキ** ピリジン、ジメトキシピリジン、1ーメチルー2ーピリ アミノピリジン、ジメチルアミノピリジン苺)、 ピリダ ジン誘導体、ピリミジン誘導体、ピラジン誘導体、ピラ 体、 ピペラジン誘導体、モルホリン誘導体、インドール **誘導体、インインドール誘導体、1H-インダンール誘** 導体、インドリン誘導体、キノリン誘導体(例えばキノ サリン骸導体、フタラジン骸導体、プリン骸導体、プテ リジン誘導体、カルスゾール誘導体、フェナントリジン 誘導体、アクリジン誘導体、フェナジン誘導体、1,1 0 — フェナントロリン修導体、アデニン修導体、アデノ シン骸導体、グアニン誘導体、グアノシン誘導体、ウラ ニルビリジン、2- (1-エチルプロビル) ビリジン、 ソリン誘導体、ピランリジン誘導体、ピペリジン誘導 シル誘導体、ウリジン誘導体等が倒示される。

ン、3ーアミノピラジン-2-カルボン酸、メトキシアキ $-- \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{O} (\text{R}^{42} \text{O})_7 \text{R}^{45}$ 粒、アミノ酸誘導体(例えばニコチン酸、アラニン、ア ヒスチジン、インロイシン、グリシルロイシン、ロイシ ン、メチオニン、フェニルアラニン、スレオニン、リジ 【0072】更に、カルポキシ茲を有する含筮器化合物 としては、例えばアミノ安岛皆蟄、インドールカルボン ルギニン、アスパラギン酸、グルタミン酸、グリシン、 CH2CH2O(R410)8R44 CH2CH2O(R⁴³O)UR⁴⁸

 $\dot{N} - CH_2CH_2O(R^{48}O)_TR^{50}$ CH2CH2O(R⁴⁷O)SR⁴⁸

(式中, R**, R**, R**, R** はそれぞれ独立 して直倒状、分岐側状又は頃状の炭楽数1~20のアル **炭絮数1~20のアルキル基又はアミノ基を示し、R⁴** キレン基、R44、R46、R46、R40、R60は水森原子、 ER46, R46 ER46, R44 ER46 ER46 ER46,

ジエチルエタノールアミン、トリインプロパノールアミ **行合物として3ーピリジンスグホン製、ロートグエンス** ルホン酸ピリジニウム等が倒示され、ヒドロキシ基を有 する含籤器化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含筮 ソジオール、3ーインドールメタノールヒドレート、モ -ブタノール、4- (2-ヒドロキシエチル) モルホリ ン、2 - (2 - よドロキシエチル) ピリジン、1 - (2 ドロキシエトキシ) エチル] ピペラジン、ピペリジンエ ジノー1, 2ープロパンジオール、8ーヒドロキシュロ 1ーメチルー2ーピロリジンエタノール、1ーアジリジ ド等が例示される。アミド誘導体としては、ホルムアミ アミド等が例示される。イミド誘導体としては、フタル [0073] 更に、下記一般式 (10) 及び (11) で *ラニン袋)尊が倒示され、スルホニル基を有する含蜜素 **寮化合物、アルコール性含窒素化合物としては、2ーヒ** ドロキシピリジン、アミノクレゾール、2,4-キノリ ールアミン、N-エチルジエタノールアミン、N, N-ン、2、2' ーイミノジエタノール、2ーアミノエタノ -ル、3-アミノ-1-プロパノール、4-アミノ-1 **→ヒドロキシエチル)ピペラジン、1 → [2 → (2 → ヒ** 1 - (2 - ヒドロキシエチル) - 2 - ピロリジノン、3 **-ビベリジノー1, 2-プロパンジオール, 3-ピロリ** ンエタノール、N- (2-ヒドロキシエチル) フタルイ ミド、Nー (2ーヒドロキシエチル) イソニコチンアミ ド、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルム Nージメチルアセトアミド、プロピオンアミド、ベンズ ノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノ TEK, TELTEK, N-XFLTELTEK, N, タノール、1 ー(2 ーヒドロキシエチル)ピロリジン、 リジン、3ークイスクリジノール、3ートロパノール、 イミド、サクシンイミド、マレイミド等が倒示される。 示される塩基性化合物を配合することもできる。

9

Ξ

S, T, U=0028, R44, R46, R46, R49, R60 S、T、Uはそれぞれ0~20の整数を示す。但し、 R・ロとReoはそれぞれ結合して環を形成してもよい。 は水紫原子を含まない。)

[0075] LLT, R41, R41, R41, R410 8

~10、更に好ましくは1~8のものであり、具体的に は、メチレン基、エチレン基、ロープロピレン基、イン パンチワン基、インペンチワン器、ヘキツワン基、ノニ レン基、デシレン基、シクロペンチレン基、シクロヘキ アルキレン基としては、炭素数1~20、好ましくは1 プロピレン基、nープチレン基、インブチレン基、nー シレン基等が挙げられる。

8、更に好ましくは1~6のものであり、これらは直鎖 は、メチル基、エチル基、ロープロピル基、インプロピ ル茲、ローブチル茲、イソブチル茲、16F1ーブチル 8、更に好ましくは1~6であり、またこれらの環は故 [0076] ± t. R**, R**, R**, R** ニル基、デシル基、ドデシル基、トリデシル基、シクロ [0077] 更に、R**とR*6、R**とR*1、R**とR 紫数1~6、特に1~4のアルキル茲が分岐していても 器、ローペンチル基、インペンチル茲、ヘキシル茲、ノ 状、分核状、頃状のいずれであってもよい。具体的に 46、R44とR46とR46、R40とR60が環を形成する場 ルキル基としては、皮紫数1~20、好ましくは1~ 合、その頃の炭素数は1~20、より好ましくは1~ ペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。

[0078] S. T. Uはそれぞれ0~20の整数であ り、より好ましくは1~10、更に好ましくは1~8の [0079] 上記式 (10)、 (11) の化合物として メトキン エチル アミン、トリス (2 - (2 - メトキ シエトキン) エチル] アミン、トリス (2- (1-メト ン、4, 7, 13, 18ーテトラオキサー1, 10ージ キシエトキシ) エチル] アミン、トリス (2ー (1ーエ [(2ーヒドロキシエトキシ) エトキシ) エチル] アミ 0, 13ーテトラオキサー7, 16ージアザビシクロオ トキシエトキシ) エチル| アミン、トリス (2ー(1ー クタデカン、1ーアザー12ークラウンー4、1ーアザ -15-クラウン-5、1-アザ-18-クラウン-6 ル性含蜜素化合物、アミド誘導体、イミド誘導体、トリ ス (2 - (メトキシメトキシ) エチル) アミン、トリス (2- (2-メトキシエトキシ) エチル] アミン、トリ ン、4, 7, 13, 16, 21, 24ーヘキサオキサー ヒドロキシフェニル基を有する含選葉化合物、アルコー ル) アミン、トリス [2- ((2-メトキシエトキン) ス [2- [(2-メトキシエトキシ) メチル] エチル] 1, 10ージアザビシクロ[8, 8, 8] ヘキサコサ 等が挙げられる。特に第三极アミン、アニリン誘導体、 アミノ酸誘導体、ヒドロキシ茲を有する含筮舞化合物、 具体的には、トリス (2- (メトキシメトキシ) エチ ル) アミン、トリス (2- (メトキシエトキシ) エチ エトキンプロポキン) エチル] アミン、トリス [2-アザビンクロ [8. 5. 5] エイコサン、1, 4, 1 アロリジン誘導体、アリジン誘導体、キノリン誘導体、

■は全ペース樹脂100部に対して0.01~2部、帶 に0.01~1部が好適である。配合量が0.01部よ [0080] なお、上配塩基性化合物は1種を単独で又 は2種以上を組み合わせて用いることができ、その配合 り少ないと配合効果がなく、2部を超えると感度が低下 アミン、1ーアザー15-クラウンー5輪が好ましい。 しすぎる場合がある。

の化合物、特に2,500以下の低分子量フェノールあ るいはカルボン酸誘導体の一部あるいは全部を設に不安 [0081] 溶解阻止剤としては、酸の作用によりアル カリ現像液への溶解性が変化する分子量3,000以下 定な躍換基で蹴換した化合物を挙げることができる。

[0082] 分子盘2, 500以下のフェノールあるい

シフェニル) メタン、1, 1, 1ートリス (4' ーヒド はカケボン殻脱導体としては、アスフェノールA、アス ーヒドロキシフェニル) 吉草酸、トリス (4ーヒドロキ チモールフタレイン勢が挙げられ、敬に不安定な置換基 フェノールH、ピスフェノールS、4, 4ーピス (4' ヒドロキシフェニル) エタン、フェノールフタレイン、 ロキシフェニル) エタン、1, 1, 2ートリス (4°

としては、R*と同僚のものが挙げられる。

20

ラニルオキシ) フェニル) メタン、ピス (4ーtert フェニル) メタン、ピス (4- (2' ーテトラヒドロフ ル) メタン、ピス(4ー(1' ーエトキンプロピルオキ ーブトキシフォニル) メタン、ピス (4ーtertーブ トキシカルボニルオキシフェニル) メタン、ピス(4ー メタン、ピス(4-(1・-HトキシHトキシ) フェニ シ) フェニル) メタン、2、2ーピス (4' - (2' ' ーテトラヒドロピラニルオキシ)) プロパン、2、2ー フェニル) ブロパン、2、2ービス(4・-tert-ン、2、2ーピス(4-1or1-ブトキツカルボニル 2, 2ービス (4' - (1'' - エトキシプロピルオキ ブトキシフェニル) プロパン、2、2ーピス(4'ー1 メチルオキシフェニル) プロパン、2, 2ーピス (4' は、ピス(4- (2' ーテトラヒドロビラニルオキシ) tertーブトキシカルボニルメチルオキシフェニル) ピス (4' - (2' ' -テトラヒドロフラニルオキシ) - (1, ' - エトキシエトキシ) フェニル) プロパン、 [0083] 好遊に用いられる格解阻止剤の例として eriーブトキシカルボニルオキシフェニル) プロペ

(2) ・一テトラヒドロピラニルオキシ) フェニル) 吉 r 1-751, 4, 4-12x (4' -10 r 1-714 1 - ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル) 吉草酸 草砂ぃerぃーブチル、4, 4ーピス(4' - (2'' ーテトラヒドロフラニルオキシ) フェニル) 吉草酸 1 e **古草類1011-ブサル、4,4-ピス.(4,-101** 1er1-7f/h, 4, 4-K2 (4' - (1' ' -¤ (4-1011-ブトキンカルボニルオキシフェニル) ソフェニル) 古草散 tertーブチル、4,4ーピス ツ) フェニル) プロパン、4、4ービス (4' ー

8

(

ル) メタン、トリス(4ー(1'ーエトキシプロピルオ ニルオキシフェニル) エタン、1、1、2ートリス タン、1, 1, 2ートリス (4' - (2' ' -テトラヒ **キシ) フェニル) メタン、1、1、2ートリス(4'ー** シ) フェニル) メタン、トリス(4-tert-ブトキ 4, 4ーピス (4' - (1' ' ーエトキシプロピルオキ **ェニル)エタン、1、1、2−トリス(4'−(1'−** 1, 1, 2ートリス (4' - tort-ブトキシカルボ ン、トリス(4-(1.-エトキシエトキシ)フェニ r Lープトキシカルボニルオキシメチルフェニル) メタ カルボニルオキツフェニル) メタン、トリス(4ーtc シフェコル) メタン、トリス(4-tert-ブトキウ ン、トリス(4-(2'ーテトラヒドロフラニルオキ シ) フェニル) 古草酸しert-ブチル、トリス(4-トキシエトキシ) フェニル) 古草酸 (or (ープチル、 トリス(4'ーtert-ブトキシフェニル)エタン、 ドロフラニルオキシ) フェニル) エタン、1、1、2~ (2'ーテトラヒドロピラニハオキシ)フェニル)メタ (4' -tert-プトキシカルボコルメチルオキシフ (2'' ーテトラヒドロビラニルオキシ) フェニル) エ

エトキシエトキシ) フェニル) エタン、1、1、2ートリス(4'ー(1'ーエトキシプロピルオキシ) フェニル) エタン等が挙げられる。
[0084] 本知用のレジスト科料中における陪解阻止剤の添加量としては、レジスト材料中の固形分100億に対して20億以下、好ましくは15億以下である。20億より多いとモノマー成分が増えるためレジスト材料

の抵加量としては、レジスト材料中の固形分100節に 性樹脂などであれば特に即既なく使用できる。この既、 物、水溶性植脂、アルカリ可溶性化合物、アルカリ可溶 とがある。そこで、あらかじめ水溶性化合物を怒加する 用される。即ち、VUVエキシャフーザーの照針によっ 部より多いとホノャー成分が増えるためフジスト材料の 対して20部以下、外ましくは15部以下である。20 基を含有した化合物又は柳脂も使用できる。溶解阻止剂 バド、ツワノーラ、イバド、メラボン数など水筋空質数 何の槙語などが好適であるが、その句としてアミン、ア 萬酸価の樹間、 ヒドロキシ基合有化合物や属ヒドロキシ 又はそのオリゴァーや国合体、カルボン酸合有化合物や た化合物であってもよい。 即ち、アルキレングリコール VUV被長における透明性を高めるため、フッ素化され 発明に使用できる溶解向上剤としては公知の水溶性化合 ことが高解像度を確保するために有効な手段となる。本 彼の酷れ性が低く、効率のよい現像工程が取り得ないこ ても光照射されない部分の疎水性が高すぎる場合は現像 てベースポリャーが水俗化又はアルカリ同俗化したとし 合むベースポリマーの有する森水性を改善する目的で使 【0085】本発明で使用できる溶解向上剤はフッ素を

【0086】本現明のレジスト材料には、ベース樹脂として本知明の組成物以外にポリアクリル酸及びその誘導体、ノルポルネン誘導体=無水マレイン酸交互重合体及びポリアクリル酸以はその誘導体との3あるいは4元共重合体、テトラシクロドデセン誘導体=無水マレイン酸交互重合体及びポリアクリル酸又はその誘導体との3あるいは4元共重合体、ノルボルネン誘導体=マレイミド交互重合体及びポリアクリル酸又はその誘導体との3あるいは4元共重合体、テトラシクロドデセン誘導体=マレイミド交互重合体及びポリアクリル酸又はその誘導体との3あるいは4元共重合体、テトラシクロドデセン誘導体=マレイミド交互重合体及びポリアクリル酸又はその誘導体との3あるいは4元共重合体、テトラシカにはポリノルボルネン及びメタセシス間頭重合体から選択される1種あるいは2種以上の高分子面合体をプレンドすることが可能では2種以上の高分子面合体をプレンドすることが可能では

[0087] 本現明のレジスト材料には、上記成分以外に任意成分として資布性を向上させるために慣用されている界面活性剤を認知することができる。なお、任意成分の添加量は、本現明の効果を妨げない範囲で通常量とすることができる。

ö 20 扇子 (株) 製)、ユニダイン「DS-401」、「DS エム (株) 製)、サーフロン「S-141」、「S-1 ラード「FC-430」 (住友スリーエム (株) 製)、 2」、「X-70-093」 (いずれも信应化学工業 71], [F-172], [F-173], [F-17 -403j、「DS-451j(いずれもダイキン工業 45j、「S-381j、「S-383j (いずれも旭 C-430J、「FC-431」 (いずれも住友スリー キサン系化合物等が挙げられる。例えばフロラード「F オロアルキルアミンオキサイド、含ソッ株オルガノシロ レンエタノール、フッ繋化アルギルエステル、パーフル ものが好ましく、パーフルオロアルキルポリオキシエチ 【0088】ここで、界面活性剤としては非イオン性の 「X-70-093」(信越化学工業(体)製)が挙け 7」 (大日本インキ工業(株) 製)、「X-70-09 (株) 製)、メガファック「F-8151」、「F-1 (株) 製) 等を挙げることができる。好ましくは、フロ

【0089】本税用のパターン形成方抵においては、公知のリングラフィー技術を採用して行うことができる。 原えばシリコンウエハー等の基板上にスピンコーティング等の手法で機厚が0.01~0.5 μmとなるように 強布し、これをホットプレート上で60~200℃、10秒~10分間、好ましくは80~150℃、30秒~5分間プリペータする。次いで目的のパターンを形成するためのマスクを上院のレジスト膜上にかざす。本知明においては設長180nm以下の遺繋が線、エキシマレーザーを好ましくは0.5~100mJ/cm²程度となるように開射した後、ホットプレート上で60~150℃、10秒~3分間ポストエクスポージャペーク(PEB)す

る。更に、0. 1~5%、好ましくは2~3%のテトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド(TMAH) 等のアルカリ水溶液の現像液を用い、10秒~3分間、好ましくは30秒~2分間、浸漬(dip)法、バドル(puddle)法、スプレー(spray)法等の等法により現象することにより基板上に目的のパターンが形成される。なお、本類別材料は、物に萬エネルギー級の中でも193nmのArFより超波長の157nmのF2、146nmのKr2、134nmのKrAr.126nmのArrよどのエキシマレーザー、X級及び電子級による説刺パターンニングに最適である。また、上記範囲を上規及び下風から外れる場合は、目的のパターンを得ることができない場合がある。

[0090]

【親男の効果】本親男のパターン形成方法に用いられるレジスト材料は、高エネルギー線に感応し、180nm以下、特には160nm以下の設長における感度、解棄住及びプラズマエッチング耐性に優れている。従って、これらの特性より、特にで1エキシマレーザーの震光波長でのレジスト材料となり得るもので、数細でしかも基長でのレジスト材料となり得るもので、数細でしかも基長でのレジスト材料となり得るもので、数細でしかも基長に対して距离なパターンを対易に形成でき、このため低しS1製造用の微糊パターン形成方法として好適である。

091

【実施例】以下、本発明を具体的に説明するが、本発明 は下配実施例に例明されるものではない。

【0092】 [合成例1] 5- (2- (tertーグトキシカルボニルオキシ) -2, 2-ピストリフルオロメチル | エチル-2-ノルボルネン(モノマー1) の合成 タル| エチル-2-ノルボルネン(モノマー1) の合成 200mLのオートクレーブにジシクロペンタジエン(13.2g)と1、1-ピストリフルオロメチル-3-ブテン-1-オール(43.8g)を仕込み、180でで2時間携件した。反応混合物を放圧蒸留し、19.6gの5-(2-ヒドロキシー2, 2-ピストリフルオロメチル)エチルー2-ノルボルネン(モノマー2)を得た(納点84-88で/3、33kPa)。

【0093】得られたモノマー2をピリジン170gに 溶解させ、その中にTHF25gに溶かした二炭酸ジーterにプテル16.4gを満下し、40℃で1時間 携弁した。反応深より溶媒を破圧倒去した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製を行い、24.6gのモノマー1を得た(収却92%)。得られた化合物の同症はマススペクトル、'!!-NMR.''3C-NMR、'IRによって行った。

【0094】 [合成例2] 5- [2- (1' - エトギンエチル) -2、2-ピストリフルオロメチル] エチル-2-ノルボルネン (モノマー3) の合成2-ノルボルネン (モノマー3) の合成合成例1 と同様の手柱で合成したモノマー2の20 6を注意扱く脱水した後、無水THF80 8に溶解させた。メタンスルホン酸0、28 8を添加後、采中にエチルビメタンスルホン酸0、28 8を添加後、采中にエチルビ

(20)

特別2002-145962

ニルエーテル5.5gを南下し、その検査値で1時間損件した。アンモニア米を添加して反応を終了させた後、 特した。アンモニア米を添加して反応を終了させた後、 符銭を終圧留去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィ 一により検契を行い、22.5gのモノマー3の化合物を称た(収率89%)。得られた化合物の同定はマススペクトル、"H-NMR、"1C-NMR、IRによって

200mlのオートクレープにジシクロベンタジエン(15.2g)と1ートリフルオロメチルー3ープテンー1ーオール(37.2g)を仕込み、180℃で2時間携件した。反応総合物を製圧蒸留し、18.9gの5ー(2ーヒドロキシー2ートリフルオロメチル)エチルー2ーノルボルネン(モノマー5)を得た(約点97ー99℃/3.33kPn)。

【0097】[合成例4】5- {2- (1′-エトキシェチル) -2-トリフルオロメダル} エチル-2-ノルボルメデル} エチル-2-ノルボルギン (モノマー6) の合成

合成例3と同様の手法で合成したモノマー5の20gを が主意数く版水した後、無水丁HF80gに溶解させた。 メタンスルホン酸0.22gを溶加度、浜中にエチルビ ニルエーテル4.4gを満下し、その後高度で1時間 坪した。アンモニア水を溶加して反応を終了させた後、 存族を披圧留去し、シリカグルカラムクロマトグラフム 一により精製を行い、18.0gのモノマー6の化合物 を持た(収却89%)。得られた化合物の同定はマスス ベクトル、1H-NMR、11C-NMR、1Rによって

[0098] [合成例5] モノマー1/モノマー2/N 40 -メチルマレイミド (30/20/50) の共費合 (ボリマー1)

300mLのプラスコにモノマー1を10.18、モノマー2を4.9g、Nーメチルマレイミドを5.0g氏 コー2を4.9g、Nーメチルマレイミドを5.0g氏 込み、溶媒としてジオキサンを5g投入した。この反応容器を強素雰囲気下、一70℃まで冷却し、減圧脱気、変素プローを3回繰り返した。密値まで昇道後、頭合開始対としてアゾビスジメチルバレロニトリルを0.89g加え、60℃まで昇道後、15時間反応させた。この反応符度を、インプロビルアルコール5しに沈澱させ、50得られた白色固体を越過後、60℃で減圧乾燥し、白色

 $F_{\mathcal{F}_{i+1}}^{(i)}$

瓜合体12.88を得た。

MR、G P Cの測定を行ったところ、以下の分析結果と [0099] 得られた狙合体の'H-NMR、'*C-N

共血合組成比

モノマー1:モノマー2:Nーメチルマレイミド=3

瓜盘平均分子量(Mw)=8、700

分子量分布 (Mw/Mn) = 1.63

【0100】 [合成例6] モノマー3/モノマー2/N - メチルマレイミド (40/10/50) の共伍合 (ポ

9

マー2を2. 5g. N-メチルマレイミドを5. 0g仕 込み、溶媒としてジオキサンを5g投入した。この反応 **も初としてアンピスジメチルパレロニトリルを0.90** g 加え、60℃まで昇退後、15時間反応させた。この 盤案ブローを3回繰り返した。 室温まで昇温後、重合明 号られた白色固体を濾過後、60℃で核圧乾燥し、白色 300mlのフラスコにモノマー3を12. 5g, モノ 容器を窗幕雰囲気下、一70℃まで冷却し、城圧脱気、 **反応浴液を、インプロピルアルコール5Lに沈澱させ、 低合体13.18を得た**

AR、GPCの測定を行ったところ、以下の分析結果と [0101] 得られた重合体の'H-NMR、'*C-N

共重合組成比

モノマー3:モノマー2:Nーメチルマレイミド=4

1:9:50

四数平均分子数 (Mw) = 8,400

【0102】 [合成例7] モノマー4/モノマー5/N - メチルマレイミド (30/20/50) の共団合(ポ 分子最分布 (Mw/Mn) = 1.65

3 0 0 m L のフラスコにモノマー 4 を 9. 8 g、モノマ 12-3

ー5を4. 5g、N−メチルマレイミドを5. 1g仕込 み、格集としてジオキサンを5g投入した。この反応容 常ブローを3回繰り返した。 富温まで昇温後、重合開始 で昇楹後、15時間反応させた。この反応辞版を、イン 器を휦霖雰囲気下、一10℃まで冷却し、減圧脱気、蜜 Hとして和光純薬製V-65を1.0g加え、60℃ま プロピルアルコール5Lに沈澱させ、得られた白色固体 を濾過後、60℃で減圧乾燥し、白色斑合体12.2g

MR、GPCの測定を行ったところ、以下の分析結果と 【0103】得られた重合体の「H-NMR、13C-N

共重合組成比

モノマー4:モノマー5:Nーメチルマレイミド=3 0:19:51

阻量平均分子型 (Mw) =8,300

【0104】 [合成例8] モノマー6/モノマー5/N - メチルマレイミド(40/10/50)の共国合(ポ 分子量分布(Mw/Mn)=1.58

マー5を2、3g、N-メチルマレイミドを5、1g仕 込み、溶媒としてジオキサンを5g投入した。この反応 螢珠ブローを3回繰り返した。室温まで昇退後、重合関 300mLのフラスコにモノマー6を12.0g、モノ 始剤として和光純凝製V~65を1.0g加え、60℃ まで昇温後、15時間反応させた。この反応溶液を、イ ソプロピルアルコール5Lに沈敬させ、得られた白色固 本を確過後、60℃で校圧乾燥し、白色重合体12.6 容器を蜜業雰囲気下、-70℃まで冷却し、減圧脱気、

[0105] 得られた蛋合体の'H-NMR、''C-N MR、GPCの副定を行ったところ、以下の分析結果と

s を得た。

共<u>国</u>合組成比

モノマー6:モノマー5:N・メチルマレイミド=3

9:10:51 2 低量平均分子量 (Mw) =8, 100

[0106] [台成例9] モノマー3/N-メチルマレ イミド (50/50) の共塩合 (ポリマー5) 分子量分布 (Mw/Mn) = 1.66

メチルマレイミドを5.7g仕込み、溶媒としてジオキ サンを5g投入した。この反応容器を盗案雰囲気下、一 10℃まで冷却し、域圧脱気、窒素ブローを3回繰り返 後、15時間反応させた。この反応辞徴を、インプロピ 300mLのフラスコにモノマー3を14.2g、N-した。窘退まで昇固後、貮合開始剤としてアゾピスジメ チルパレロニトリルを 1.0g加え、60℃まで昇俎

ルアルコール5Lに沈敬させ、得られた白色固体を譲過 後、60℃で減圧乾燥し、白色重合体12.6gを得

MR、GPCの閲定を行ったところ、以下の分析結果と

[0107] 得られた重合体の'H-NMR、''C-N

共重合組成比

モノマー3: Nーメチルマレイミド=50:50 **血量平均分子量 (Mw) = 9,500** 分子量分布 (Mw/Mn) = 1.98 \$

メチルマレイミドを5.7m仕込み、溶媒としてジオキ [0108] [合成例10]モノマー2/N-メチルマ 300mLのフラスコにモノマー2を17.8g、Nー サンを5 g投入した。この反応容器を窒素雰囲気下、一 10℃まで冷却し、核圧脱気、簧楽ブローを3回繰り返 した。室遺まで昇倡後、重合開始剤としてアゾピスジメ チルパレロニトリルを1.0g加え、60℃まで昇温 レイミド (50/50) の共重合後酸不安定基修飾

後、15時間反応させた。この反応辞徴を、インプロピ

20

-17-

ルアルコール5Lに沈殿させ、得られた白色固体を確過 後、60℃で減圧乾燥し、白色瓜合体12.68を得 [0109] 得られた白色瓜合体を無水THF80gに 中にエチルピニルエーテル6.58を摘下し、その後盆 **過で1時間境拌した。アンモニア水を添加して反応を終 「させた後、溶媒を減圧留去し、シリカゲルカラムクロ** H-NMR、13C-NMR、GPCの阅定を行ったとこ ろ、以下の分析結果となり、合成例6のポリマー2とほ 容解させた。メタンスルホン数0、288を添加後、承 マトグラフィーにより精製を行い、得られた狙合体の ぼ同じ組成になった。

共配合組成比

モノマー2: Nーメチルマレイミド=50:50 1 - エトキシエチル屋換率80%

/N-メゲルマレイミド (50/50) の状質合 (ポリ [0110] [比較合成例1] ピンクロ [2.2.1] ヘブトー5ーエンー2ーカルボン殻(1er1ブチル) 直盘平均分子费 (Mw) = 9,300 分子量分布 (Mw/Mn) = 1,85

アシクロ [2.2.1] ヘプトー5ーエソー2ーカルボ れた国合体の「H-NMR、13C-NMR、GPCの適 定を行ったところ、以下の分析結果となった。 共用合和成比

ン数(t o r tブチル): Nーメチルマレイミド=5

0℃で成圧乾燥し、白色瓜合体10.2gを初た。得ら

5時間反応させた。この反応裕後を、インプロピルアル コール5Lに抗殺させ、得られた白色固体を譲過後、6

純薬製V-65を1.0g加え、60℃まで昇温後、1

分子直分布 (Mw/Mn) = 1.85 **国盘平均分子型 (Mw) = 7,300** [0111]

20

3

特別2002-145962

300mLのフラスコにビシクロ[2, 2, 1] ヘプト - 5ーエンー2ーカルボン酸(tertブチル)を10 B、N-メチルマレイミドを5.1g仕込み、筋操とし **てジオキサンを5g投入した。この反応容器を휦繋雰囲** 気下、-10℃まで冷却し、減圧脱気、窒薬ブローを3 回繰り返した。富温まで昇温後、皿合間始剤として和光

-22-

ポリマー1 合成例5

ポリマー2 合成例6

ポリマー3 合成例7

ボリマー4 合成例8

[0112]

化18]

メリマー5 合成例の

ポリマー6 比較合成例1

【0113】次に、上記ポリマーを下記のようにして評

ト (PGMEA) 10gに十分に啓解させ、0.2μm 30 a基仮上に作成した。真空紫外光度計 (日本分光駅、V ポリマー透過専捌定:上記合成例で得られたポリマー 1 Bをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテー

0秒間ペークし、厚さ200 n mのポリマー層をMgF コーティングし、ホットプレートを用いて100℃で9 のリィバターで認過して、ポリター痞液を腐毀した。 【0114】上記ポリマー溶液をMgFz基板にスピン

> (JE (0.09) \$ 17-3 3.77 2 9-1-6 1 0 4.71 5.14-1 遊過車 248mm(%) │ 透過車 193nm(%) 86 8 87 88 8 8 3 88 8 g 通通母 157nm(%) 5 엺 å 엻 â â

7 nmにおける透過率を測定した。結果を表1に示す。* UV200S) を用いて248nm、193nm、15

(2<u>4</u>)

特別2002-145962

* [0115]

一次に

ソコートし、ホット人ワートを用いた100℃た90分 【0116】また、上記ポリマー溶液をSi基板にスピ <u>%</u> チャンベー圧力

40. OP a

1300W 9 mm

間ペークして腹厚300nmのポリマー膜を作成した。 ポリマー腹を作成したウエハーを、下記の方法で評価し ギャップ RFパワー CHF3ガス斑鳥

ドライエッチング耐性(CHF1/CF1系ガスでのエッ Arガス流量 CF4ガス流量

100ml/min

60 sec

30m1/min 30m1/min

厚蒄、エッチング後の表面の凹凸をAFMで測定した。 -8500Pを用い、エッチング前後のポリマー胰の膜 東京エレクトロン株式会社製ドライエッチング装置TE 20 墨 (表 2) [0117]

結果を表 2 に示す。エッチング条件は下記に示す通りで※

*.] + 0 **) → 8 £. j + 2 #: **]** † | * 7 CHP。AUF、承由、本方为,进度 93 8 8 91 83 8 エガンが、後の表面ラフネス 6.3 i 6 5 3.5 6

いた化学増稿ポジ型レジスト材料の評価例を示す。 【0118】以下、上記ポリマーをベース樹脂として用

ラザン (HMDS) のベーパープライムを90℃で60

[実施例、比較例]

され、O. 1μmのPTFEフィルターで認過してレジ 平均分子量 (Mw) = 7、300、分子量分布 (Mw/ フジスト掲貨物店:ボリケー1~5、比較何とした国家 スト榕液を模製した。 メチバエーテバアセテート (PGMEA) に十分に熔解 製)を100ppm含有したプロピエングリコールモノ 素系界面括性剤FC-430 (住友スリーエム (株) 2)、塩基性化合物、添加剤を表2に示す組成で、フッ Mn) = 1. 85のポリマー6、酸発生剤 (PAG1, ô

め、膜厚が0になるときの腐光量(Eth)と傾き(γ 成光して、概光後直ちに110℃で90秒間ペークし、 S(リンテックジャパン社製) にてオープンファームた 厚みを200mmの厚さにした。 ートを用いた100℃た90岁色ペータフ、フジストの **参属作られウリョンウェニー山で観拾した、ギットプラ** 値)を求めた。結果を表3に示す。 水溶液で60秒川現像を行って、霧光量と残膜物性を求 2. 38%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシドの 【0120】F1エキシトレーザー繋光校園、VUVE

[0121]

【0119】得られたレジスト彼を、ヘキサメチルジシ

-23-

÷

抽	91	=	St .	97	91	11	92	81	18	es es
(fast) cm²)	æ	ล	72	88	8 1.	12	91	81	Ħ	70
抵加湖 (国最积)			•	•		•		(05)	務/k in 上知 (10)	•
(四里斯)	POMEA (2100)	PGMEA (2100)	PGMEA (2100)	POMEA (2100)	PGMEA (2100)	POMEA (2100)	PGMEA (2100)	PGMEA (2100)	PGMEA (2100)	PGMEA (2100)
位基性 化合物 (重量的)	197*14187 (0.1)	197* \$ 67 157 (0. 1)	197*147E (0.1)	197 fs7 ts (0.1)	197'94737	TAIMEA (0.1)	1977 f 1977 (0.1)	197*\$#15 (0.1)	197 for Ev (0.1)	197* f 117 (V
政员生列 (集整部)	PAG1 (2)	PAG1 (2)	PAG1 (2)	PAG1 (2)	PAG1 (2)	PAG1	PAG2 (2)	PAG1	PAG1 (2)	PAG1
\$ ← (重量類)	\$' ∮+-1 (100)	¥ ∮ +- 2 (100)	¥°9+3 (100)	£' 9 ← 4 (100)	\$. 9 6 (100)	# 9←1 (100)	\$'9+1 (100)	# 9r-1 (100)	\$' ∮+-1 (100)	£. ∮ ← 6 (100)

[0123] [613] ング後の膜厚差が小さく、更にエッチング後の表面ラフ 30 いて高昭度で高コントラスト (高り) を消たし、エッチ [0122] 設1~3の結果より、本発明の高分子化合 物を用いたレジスト材料は、Feエキシャレーザーにお

ネスが小さいことより、優れた耐ドライエッチング性を 有していることがわかった。

時開2002-145962 2 拉斯图中基 经常回上数 PAG 2 PAG 1 (26)

[提出日] 平成13年11月13日(2001, 11. [手統補正告]

[植正対象書類名] 明細雪 [手機補正1]

[柏正方法] 変更

[柚正対象項目名]0020

塩、ブロビル茲、nーブチル茲、イソブチル茲、ter 1-ブチル基、ペンチル基、シクロペンチル基、ヘキシ ル基、シクロヘキシル基、オクチル基、デシル基等の段 蔡数1~10の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル 基であり、酸素、窒素、硫黄などのヘテロ原子を含んで いてもよい。Xはメチレン茲、エチレン茲、酸素原子又 【0020】Rfは水霧原子、又はメチル茲、エチル [福正内容]

[植正対象項目名] 0033 [植正方法] 変更 [相正内容]

【補正対象普類名】明細書

は磁質原子である。

【手模植正2】

[0033]式(4)に示される三极アルキル猫として は、tertープチル茲、トリエチルカルビル茲、1ー

ば下記式 (6) -1~ (6) -51のようなものが挙げ

ンチル茲、2- (2-エチル) アダマンチル茲、しゅг 1 −アミル基等を挙げることができ、また(4)−1∼ **エチゲノルボニル格、1ーメチルツクロヘキツル猫、1 IHチルシクロペンチル樹、2- (2-メチル) アダ**Φ

(4) -16を挙げることができる。 [手数插正3]

[柏正対象磁類名] 明細雪

[相正対象項目名] 0045

【柚正方法】 変更

【0045】本発明フッ業アルコール含有シクロオレフ モノマー傾倒に敵脱糜性置換基を含有するが、密着性を 向上させるための屋換装を含むモノマー、ドライエッチ レートモノマーに由来する単位を含んでいてもよい。 密 **イン/ヤレイミド共伍合ポリャーは、シクロオレフィン** ング耐性を向上させるためのモノマー、(メタ)アクリ ド、ケトンなどの親水性置換基を含むものであり、例え ル、カルボン酸、カルボン酸アミド、スルホン酸アミ **格性向上のためのモノマーとは、フェノール、段能水** 物、エステル(ラクトン)、カーボネート、アルコー [柏正内容]

-26-

		ル硝子枠	切り カラス	(72) 発明者 大谷 克	大阪府連	(72) 强明者 洋村 真治	大阪府港	(72) 張明者 遺藤 政孝	大阪府南	(72)発明者 笹子 肋	信娘化学	. 新潟県中	(72) 兇明者 河合 裁失	信趙化学	新似界中	(72) 我明若 原田 裕次	信雄化学	新褐県中	(72) 発明者 放辺 淳	信雄化学	新四県中	(72) 発明者 島山 御	HO1L 21/027	(51) Int. Cl. ⁷	フロントページの続き
		ル硝子株式会社化学研究所内	埼玉県川越市今協中台2805番地 セントラ	克 卑	大阪府高槻市奉町1番1号	Ch .	大阪府高槻市幸町1番1号	李	大阪府高槻市泰町1番1号	3	信越化学工業株式会社合成技術研究所内	新档県中頸坡郡頸坡村大字西福島28-1	快	信越化学工業株式会社合成技術研究所內	新码界中到城部到坡村大字四栖岛28-1	Š.	信越化学工業株式会社合成技術研究所內	新码県中野城郡野城村大字西福島28-1	-	信越化学工業株式会社合成技術研究所內	新码界中到坡部到坡村大字西部島28-1			加別配号	
													Fターム(参			(72) 発明者			(72) 発明者			(72) 張明者	H01L 2	FI	
CA	80 80	8A	Ā.	4J100 AR	Ð	E	e	æ	#	4J002 BH	8	#	湾) 2H025 AA	セントラル帽子株式会社内	東京都千代田	村田 一碗	ル間子株式会	埼玉県川越市	堤 法意太郎	ル研子株式会	埼玉県川は市	官海 党	21/30		
CA05 JA38	BC22R BC23R BC53R CA04	BAZZR BB180 BB18R BCO3R	AR36P BA02R BA030 BA15R	4J100 AR090 AR09R AR110 AR11R	FD207 FD208 FD310 GP03	ER007 EV237 EV247 EV297	EJ056 EN029 EN139 E0017	EE036 EH036 EH046 EJ038	EB116 EC036 ED026 ED036	4J002 BH021 BK001 EB007 EB066	CC20 FA17	BE07 BE10 BF11 BG00 CB45	Fターム(参考) 2H025 AA09 AB16 AC04 AD03 BE00	子侬式会社内	東京都千代田区神田錦町 3 丁目 7 番地 1		ル明子株式会社化学研究所内	埼玉県川越市今福中台2805番地		ル研子株式会社化学研究所内	埼玉県川越市今福中台2805番地		502R	₹-₹J-ド(参考)	